

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181393

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C09J175/00

B32B 27/00

(21)Application number : 09-352851

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1997

(72)Inventor : KIKUCHI NANAKO
ANDO MASAYUKI**(54) SOLVENTLESS TWO-COMPONENT CURABLE ADHESIVE COMPOSITION AND LAMINATED FILM PREPARED BY USING THE SAME****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solventless two-component curable adhesive compsn. which exhibits good processibility and physical properties, is a combination of a main component contg. a compound containing hydroxyl group and a curative component contg. a compound containing isocyanate group, and is characterized in that, when the two components are mixed, the resultant mixture becomes solid or semisolid.

SOLUTION: This compsn. comprises a main component contg. a compound containing hydroxyl group and a curative component contg. a compound containing isocyanate group in a molar ratio of NCO/OH of 1.0-1.5. When the two components are mixed, a solid or semisolid having an m.p. of 30-60° C and a viscosity of 100-20,000 cP is formed. The compsn. is heated and applied to a film in a coating wt. of 0.1-5 g/m², and the film is then laminated to another film substrate with a nip roller, etc. The hydroxyl compd. is e.g. a polyester polyol (e.g. poly-ε-caprolactone diol) or a polyether polyol (e.g. polyethylene glycol). The polyisocyanate compd. is e.g. a polyurethane polyisocyanate or an aliph. isocyanate polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181393

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 J 175/00

B 3 2 B 27/00

識別記号

F I

C 0 9 J 175/00

B 3 2 B 27/00

D

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-352851

(22) 出願日 平成9年(1997) 12月22日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 菊池 なな子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 安藤 雅之

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無溶剤2液硬化型接着剤組成物及びそれを用いたラミネートフィルム

(57) 【要約】

【課題】 良好な加工適性と接着力とを有する無溶剤2液硬化型接着剤の提供。

【解決手段】 水酸基含有化合物を含む主剤とイソシアネート基含有化合物を含む硬化剤とからなる無溶剤接着剤において、上記の2剤を混合してなる組成物が固体或いは半固体であることを特徴とする無溶剤2液硬化型接着剤組成物及び該接着剤を用いて複数のフィルムを貼合わせてなるラミネートフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基含有化合物を含む主剤とイソシアネート基含有化合物を含む硬化剤とからなる無溶剤接着剤において、上記の2剤を混合してなる組成物が固体或いは半固体であることを特徴とする無溶剤2液硬化型接着剤組成物。

【請求項2】 上記の混合物の融点が30～60℃であり、40℃における粘度が100～20,000cpsである請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】 水酸基含有化合物が結晶性ポリマーポリオールである請求項1又は2に記載の接着剤組成物。

【請求項4】 水酸基含有化合物がポリ-ε-カプロラク톤である請求項1～3のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項5】 イソシアネート基含有化合物が脂肪族系イソシアネート化合物の3～7量体又はこれらの混合物である請求項1～4のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の接着剤組成物を用いて複数のフィルムを貼合せてなることを特徴とするラミネートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無溶剤（ノンソルベント）2液硬化型接着剤に関し、更に詳しくは軽包装分野、例えば、食品包装用等のプラスチックフィルムのラミネート製品等の製造に好適な無溶剤2液硬化型接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種プラスチックフィルム、金属蒸着プラスチックフィルム及び金属箔等を接着剤で貼合せてなるラミネート（複合）フィルムが食品包装用等の分野で広く使用されている。かかるラミネート用途の接着剤としては、ポリエステル樹脂／ポリイソシアネート化合物系、ポリエーテルポリウレタン樹脂／ポリイソシアネート化合物系、及びポリエステルポリウレタン樹脂／ポリイソシアネート化合物系等の水酸基含有化合物を含む主剤／イソシアネート基含有化合物を含む硬化剤の2液硬化型の有機溶剤型接着剤が使用されている。

【0003】近年、労働作業環境対策や溶剤規制への対応から、有機溶剤型接着剤の無溶剤化への移行が進みつつある。このような無溶剤型ラミネート用接着剤として、有機ポリマーポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを配合してなるポリウレタン系接着剤組成物が使用されるようになってきた。

【0004】

【発明が解決使用とする課題】しかしながら、これらの無溶剤型ラミネート用接着剤はその粘度が高く、フィルム等に塗工する際に、低い塗工速度、塗工面の荒れ、膜厚の不均一性等、加工適性に劣るという問題がある。こ

のような問題を解決するために、接着剤の粘度を低下させると加工適性として塗工量の確保が困難になるという問題があり、物性的には接着力が不足するという問題もある。更に得られたラミネートフィルムにおいては、ラミネート直後の外観と最終製品の的外観とが一致せず、得られたラミネートフィルムの品質をその場で判断できないという問題もある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような現状に鑑み、良好な加工適性と物性とを有する無溶剤2液硬化型接着剤を開発すべく研究を重ねた結果、主剤と硬化剤との混合物の融点を室温以上とし、室温では固体ないし半固体であるが、ラミネート工程では加温によって適度な粘度の流動性を有する接着剤組成物を使用することによって上記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、水酸基含有化合物を含む主剤とイソシアネート基含有化合物を含む硬化剤とからなる無溶剤接着剤において、上記の2剤を混合してなる組成物が固体或いは半固体であることを特徴とする無溶剤2液硬化型接着剤組成物及び該接着剤を用いて複数のフィルムを貼合せてなるラミネートフィルムである。

【0007】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の接着剤組成物の特徴は、接着剤の主剤と硬化剤との混合物が室温では固体又は半固体状であるが、フィルム基材に接着剤組成物をコーティングするときは、加温により低粘度の液状物質となって良好なコーティング面を形成し、ラミネート以降では温度が下がることにより接着剤が固化して、良好なコーティング面をそのまま保持させることにある。

【0008】上記の特徴を有する接着剤組成物とするためには、接着剤の主剤を構成する水酸基含有化合物と、硬化剤を構成するイソシアネート基含有化合物との両方、或いは少なくとも一方が、室温で固体ないしは半固体であり、且つ両者の混合物が同様に室温で固体ないしは半固体であることが必要がある。

【0009】本発明で使用する固体的水酸基含有化合物は、好ましくは通常のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール及びポリウレタンポリオールからなる群から選ばれる少なくとも一種のポリマーポリオールであり、これらのポリマーポリオールは常温以上の温度に加熱された場合、急激に溶解して低粘度になるように結晶性を有するものに限られる。

【0010】上記のポリエステルポリオールとしては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の多価カルボン酸若しくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエ

チレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール等のグリコール類若しくはそれらの混合物とをエステル化反応をさせて得られるポリエステルポリオール、例えば、ポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート、ポリヘキサメチレンアジベート等及びカプロラクトンを開環重合させて得られるポリカプロラクトンジオール、特にポリε-カプロラクトンジオールが挙げられるが、結晶性を妨げるような共重合体は好ましくない。これらのポリエステルポリオールの分子量は特に限定されないが500~5,000程度のものが好まし、更に好ましくは800~5,000である。

【0011】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、分子量が600~5,000程度のポリエチレングリコール、分子量が650~5,000程度のポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。ポリエーテルエステルポリオールとしては、上記のポリエーテルと前記の多価カルボン酸とから得られるものが挙げられる。分子量は特に限定されないが、500~5,000程度のものが好ましい。

【0012】ポリウレタンポリオールとしては、例えば、上記のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール等やブタンジオール、ヘキサメチレンジオールのような鎖延長剤と、後述のポリイソシアネート化合物又はその3~7量体等の多量体とを水酸基過剰の条件で反応させて得られるものが挙げられるが、結晶性を発現するためには、ポリオールとして結晶性のものを用いる方法と、ウレタン結合の生成により結晶性を発現させる方法等があるが、いずれであってもよい。

【0013】一方、本発明で使用する固体又は半固体のイソシアネート基含有化合物としては、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物又はこれらから誘導されたイソシアヌレート、ビュレット、アロファネート等の2官能、又は3官能以上の多官能イソシアネート化合物、或いは上記のポリイソシアネート化合物とポリプロピレングリコール等の2官能ポリオール化合物との反応で得られる末端イソシアネート基含有の2官能ポリイソシアネート化合物又は上記のポリイソシアネート化合物とトリメチロールプロパン、グリセリン等の3官能以上のポリオール化合物との反応により得られる末端イソシ

アネート基含有の多官能ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0014】又、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の液状のイソシアネートと1, 4-ブタンジオールや1, 6-ヘキサンジオール等の鎖延長剤とを反応させ、結晶性をもたせたポリウレタンポリイソシアネート化合物も使用できる。

【0015】特に、イソシアネート基含有化合物としては、脂肪族系イソシアネート化合物を用いたポリウレタンポリイソシアネート、トリアジン骨格を有する多官能イソシアネート化合物、なかでも脂肪族系イソシアネート化合物の3量体、5量体、7量体等の多量体又はこれらの混合物であることが好ましい。

【0016】上記の水酸基含有化合物を含む主剤と、イソシアネート基を含有する化合物を含む硬化剤とを混合してなる組成物が、室温付近で固体又は半固体状態を呈するためには、2液(剤)混合組成物の融点は、30~60℃であることが好ましい。又、該混合組成物をフィルム基材にコーティングして良好なコーティング面が形成されるためには、該混合組成物の粘度は40℃で100~20,000cpsの範囲が好ましく、更に好ましくは500~5,000cpsの範囲である。

【0017】本発明においては、固体の水酸基含有化合物に、液状の両末端ポリオールを添加したり、或いは固体のイソシアネート基含有化合物に液状のイソシアネートモノマーを添加して、これらの混合物を半固体とすることもできる。

【0018】本発明の接着剤組成物においては、上記の水酸基含有化合物とイソシアネート基含有化合物と共に、従来から溶剤型の2液硬化型剤で使用されている公知の軟化剤、老化防止剤、接着促進剤、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、粘着付与性樹脂等の添加剤を必要により使用することもできる。これらの添加剤の種類や使用量は、接着剤組成物に要求される性能に応じて適宜決めればよく、特に限定されるものではない。

【0019】例えば、接着促進剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系等のカップリング剤、エポキシ樹脂等が挙げられる。シランカップリング剤としては、例えば、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルト

リメトキシシラン、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロビルトリメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン等のアミノシラン；β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン等のエポキシシラン；ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクロキシプロビルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ヘキサメチルジシラザン、γ-メルカプトプロビルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0020】チタネート系カップリング剤としては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンラクテート、テトラオクチレングリコールチタネート、テトラステアロキシチタン等が挙げられる。アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【0021】エポキシ樹脂としては、例えば、エビービス型、ノボラック型、β-メチルエビクロ型、環状オキシシラン型、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、ポリグリコールエーテル型、グリコールエーテル型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、レゾルシン型等の各種エポキシ樹脂が挙げられる。

【0022】本発明の無溶剤2液硬化型接着剤組成物は、上記の主剤と硬化剤とからなり、使用に際して両者を混合して使用するが、主剤中の水酸基含有化合物の水酸基（OH）と硬化剤中のイソシアネート基（NCO）のモル比（NCO/OH）が1.0～1.5となるように混合することが好ましい。

【0023】次に上記の本発明の無溶剤2液硬化型接着剤組成物を使用するラミネートフィルムの製造について説明する。ラミネートフィルム自体の製造方法は、従来公知の方法がいずれも使用でき、特に制限されるものではない。

【0024】本発明のラミネートフィルムの基材としては、例えば、二軸延伸ポリプロピレン（PP）、無延伸PP、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン（PE）、ポリ塩化ビニル（PVC）、各種ナイロン等のポリアミド、ポリビニルアルコール（PVA）、塩化ビニリデン系樹脂コートPP、ポリスチレン、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂（EVOH）、ポリカーボネート、セロファン等の各種プラスチックフィルム、各種金属蒸着プラスチックフィルム、金属箔等を使用することができる。フィルム基材の種類は、得られるラミネートフィルムの使用目的（用途）に

適したものを選択すればよく、本発明においてはフィルム基材の種類は特に制限されるものではない。

【0025】上記のフィルム基材をラミネートする方法としては、例えば、上記ポリオール成分を含む主剤とポリイソシアネート成分を含む硬化剤とからなる無溶剤型の2液硬化型接着剤組成物を、30～100℃に加熱して流動性をもたせ、塗工量が0.1～5g/m²（dry）となるようにフィルム基材にコーティングし、接着剤コーティング面と他のフィルム基材とを、ニップロール等でラミネートする方法が挙げられる。接着剤の塗布方式は、従来公知の塗布方式を使用することができ、特に制限されない。

【0026】ラミネート物は、接着剤の架橋促進のため30～50℃でエージングすることが望ましい。エージング後は接着剤が架橋及び冷却により容易に固化し、ラミネート時のコーティング状態が保たれ、表面が良好なラミネートフィルムが形成される。

【0027】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

比較例1

武田薬品製タケラックA231（常温で液状）の100重量部に、武田薬品製タケネートA31（常温で液状）80重量部を混合して60℃に加熱し、無溶剤型ロールコートにて第1フィルム基材であるPETフィルム（12μm厚）に塗布量が2.0g/m²となるようにコーティングし、コーティング面に第2フィルム基材である蒸着無延伸PPフィルム（VMCPP：25μm厚さ）をラミネートロールにより貼合せてラミネートフィルムを製造した。

【0028】上記の接着剤組成物は、混合直後の粘度は6,400cps（40℃で測定）で良好な流動性を有しているが、コーティング時にはコーティング膜面が凹凸となり、第2フィルム基材とのラミネート後もこの不均一が保持され、得られたラミネートフィルムのエージング前及びエージング（40℃、48時間）後ともに外観は不良であった。

【0029】比較例2

ポリ-ε-カプロラクトンジオール（ダイセル化学製：ブラクセル220AL、平均分子量約2,000）500重量部に、3官能ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業製：コロネートHX）100重量部を混合して60℃に加熱し、混合物を無溶剤型ロールコートにて第1フィルム基材である前記のPETフィルムに塗布量が2.0g/m²となるようにコーティングし、コーティング面を第2フィルム基材である前記のVMCPPフィルムと前記と同様にして貼合せてラミネートフィルムを製造した。ラミネートフィルム製造後に40℃で48時間エージングした後には外観の不良は認められなかったが、ラミネート直後は外観の不良が認められた。

従ってラミネート直後と最終製品との外観が一致せず、
その場で製品の品質が判断できなかった。

【0030】実施例1

常温で固体である（融点50℃）分子量が約2,000
のポリ-ε-カプロラクトンジオール（ダイセル化学
製：ブラクセル220N）500重量部に、3官能ポリ
イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業製：コロ
ネットHX）100重量部を混合して60℃に加温し、
この混合物を無溶剤型ロールコートにて第1フィルム基
材であるPETフィルムに塗布量2.0g/m²となる
ように前記と同様にしてコーティングし、コーティング
面を第2フィルム基材であるVMCPPフィルムと前記
と同様にして貼合せてラミネートフィルムを製造した。

【0031】上記の接着剤組成物は室温（25℃）では

固体であるが、60℃に加温すると良好な流動性を呈し
（40℃の粘度は1,500cps）、コーティング時
にも粘度の上昇はなく、膜厚が均一なコーティング面が
形成され、第2フィルム基材と貼合せて得られたラミネ
ートフィルムはエージング前及びエージング（40℃、
48時間）後ともに良好な外観を有し、密着性も良好で
あった。

【0032】

【発明の効果】以上の本発明によれば、密着力に優れ、
ラミネート後の外観が良好な食品包装、その他の用途に
好適な各種ラミネートフィルムの製造が可能である。
又、ラミネート直後の外観と最終製品の品質評価が容易になる。